

12  
BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

CTEP 99/00198

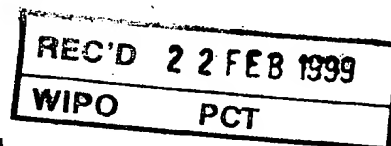
08/600913

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



**Bescheinigung**



Die Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien in Düsseldorf/  
Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Automatische Kontrolle und Steuerung von Reini-  
gerbäder durch Alkalitätsbestimmung"

am 24. Januar 1998 beim Deutschen Patentamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wieder-  
gabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patentamt vorläufig das Symbol  
G 01 N 31/16 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 15. Oktober 1998  
Der Präsident des Deutschen Patentamts  
Im Auftrag

Ebert

Aktenzeichen: 198 02 725.7

Henkel KGaA  
23.01.1998  
H. Endres / KK

M 15.01.99

## Patentanmeldung

H 3266

"Automatische Kontrolle und Steuerung von Reinigerbäder durch Alkalitätsbestimmung"

---

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur automatischen Kontrolle und Steuerung von Reinigerbäder, wobei als Meß- und Steuerparameter die freie und/oder die Gesamtalkalität des Reinigerbads bestimmt und erforderlichenfalls durch Dosiermaßnahmen nachgestellt wird. Das Verfahren ist insbesondere für technische Reinigerbäder in der metallverarbeitenden Industrie wie beispielsweise dem Automobilbau konzipiert. Es ermöglicht, die durch den Parameter „Alkalität“ charakterisierte Funktionsfähigkeit des Reinigerbades automatisch zu überwachen und erforderlichenfalls automatisch oder durch externe Anforderung das Reinigerbad zu ergänzen oder sonstige Badpflegemaßnahmen einzuleiten. Das Verfahren ist insbesondere so konzipiert, daß die Ergebnisse der Bestimmungen an einen vom Reinigerbad entfernten Ort übermittelt werden. Außerdem kann von einem vom Reinigerbad entfernten Ort aus in den automatischen Meßablauf eingegriffen werden oder die Nachdosierung oder sonstige Badpflegemaßnahmen angestoßen werden. Der „von dem Reinigerbad entfernte Ort“ kann beispielsweise in einem übergeordneten Prozeßleitsystem, in einer Leitzentrale des Werkes, in dem sich das Reinigerbad befindet, oder auch an einer Stelle außerhalb des Werkes liegen.

Die Reinigung von Metallteilen vor ihrer Weiterverarbeitung stellt eine Standardaufgabe in der metallverarbeitenden Industrie dar. Die Metallteile können

11.01.2002

beispielsweise mit Pigmentschmutz, Staub, Metallabrieb, Korrosionsschutzölen, Kühlschmierstoffen oder Umformhilfsmitteln verschmutzt sein. Vor der Weiterverarbeitung, wie insbesondere vor einer Korrosionsschutzbehandlung (z.B. Phosphatierung, Chromatierung, Anodisierung, Reaktion mit komplexen Fluoriden usw.) oder vor einer Lackierung müssen diese Verunreinigungen durch eine geeignete Reinigerlösung entfernt werden. Hierfür kommen Spritz-, Tauch- oder kombinierte Verfahren in Frage.

Industrielle Reiniger in der metallverarbeitenden Industrie sind in der Regel alkalisch (pH-Werte im Bereich oberhalb von 7, beispielsweise 9 bis 12). Ihre Grundbestandteile sind Alkalien (Alkalimetallhydroxide, -carbonate, -silicate, -phosphate, -borate) sowie nichtionische und/oder anionische Tenside. Häufig enthalten die Reiniger als zusätzliche Hilfskomponenten Komplexbildner (Gluconate, Polyphosphate, Salze von Aminocarbonsäuren wie beispielsweise Ethylendiamintetraacetat oder Nitrilotriacetat, Salze von Phosphonsäuren wie beispielsweise Salze von Hydroxyethandiphosphonsäure, Phosphonobutantricarbonsäure, oder andere Phospon- oder Phosphonocarbonsäuren), Korrosionsschutzmittel wie beispielsweise Salze von Carbonsäuren mit 6 bis 12 C-Atomen, Alkanolamine und Schauminhibitoren wie beispielsweise endgruppenverschlossene Alkoxylate von Alkoholen mit 6 bis 16 C-Atomen im Alkylrest. Sofern die Reinigerbäder keine anionischen Tenside enthalten, können auch kationische Tenside eingesetzt werden.

Als nichtionische Tenside enthalten die Reiniger in der Regel Ethoxylate, Propoxylate und/oder Ethoxylate/Propoxylate von Alkoholen oder Alkylaminen mit 6 bis 16 C-Atomen im Alkylrest, die auch endgruppenverschlossen sein können. Als anionische Tenside sind Alkylsulfate und Alkylsulfonate weit verbreitet. Auch Alkylbenzolsulfonate sind noch anzutreffen, aus Umweltgesichtspunkten jedoch nachteilig. Als kationische Tenside kommen insbesondere kationische

14.15.01.00

Alkylammoniumverbindungen mit mindestens einem Alkylrest mit 8 oder mehr C-Atomen in Frage.

Die Alkalien im Reinigerbad tragen zu dessen Reinigungsvermögen bei. Beispielsweise verseifen sie verseifbare Verunreinigungen wie beispielsweise Fette und machen diese hierdurch wasserlöslich. Außerdem tragen sie zum Ablösen unlöslicher Schmutzteile von der Metalloberfläche bei, indem sie die Oberflächen durch Adsorption von OH-Ionen negativ aufladen und hierdurch eine elektrostatische Abstoßung bewirken. Durch derartige Reaktionen, ggf. auch durch Ausschleppung, wird Alkalität verbraucht, so daß die Reinigungswirkung mit der Zeit nachläßt. Daher ist es üblich, die Alkalität der Reinigungsbäder zu bestimmten Zeiten zu überprüfen und erforderlichenfalls die Lösung mit neuen Wirkstoffen zu ergänzen oder ganz zu erneuern. Diese Überprüfung erfolgt entweder manuell oder lokal durch einen Titrierautomaten. Dabei überprüft man die Alkalität in der Regel durch Titration mit einer starken Säure. Das Bedienungspersonal beurteilt die Alkalität anhand des Säureverbrauchs und ergreift die erforderlichen Maßnahmen wie beispielsweise Badergänzung oder Baderneuerung. Dieses derzeit übliche Verfahren setzt voraus, daß sich zu den erforderlichen Kontrollzeiten Bedienungspersonal in der Nähe des Reinigungsbades aufhält. Je kürzere Kontrollintervalle erwünscht werden, desto stärker wird das Bedienungspersonal für die Kontrollmessungen beansprucht.

Aus der EP-A-806 244 ist ein Verfahren bekannt, den pH-Wert einer Lösung automatisch zu bestimmen und bei Abweichungen automatisch Säure oder Lauge nachzudosieren. Die Aufgabe in diesem Dokument besteht darin, den pH-Wert eines Flüssigkeitsstromes auf einem vorbestimmten Wert zu halten. Eine Säure-Base-Titration erfolgt bei diesem Verfahren nicht. Dabei ist es erforderlich, diese Anlage vor Ort auf Funktionsfähigkeit zu kontrollieren. Es ist nicht möglich, von einem entfernten Ort in den Ablauf der pH-Messungen und der Dosiermaßnahmen einzugreifen.

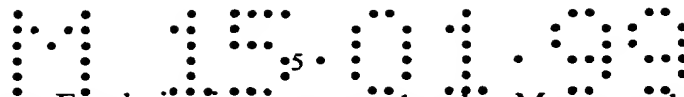
11 5200

Die Erfindung stellt sich demgegenüber die Aufgabe, die Kontrolle von Reinigerbäder durch Alkalitätsbestimmung derart zu automatisieren und zu dokumentieren, daß zumindest die Ergebnisse der Alkalitätsbestimmung auf einem Datenträger gespeichert und/oder ausgegeben werden. Vorzugsweise soll sich die eingesetzte Meßeinrichtung selbst überprüfen und kalibrieren und bei Fehlfunktion eine Alarmmeldung an eine entfernte Stelle übermitteln. Weiterhin soll es vorzugsweise möglich sein, die Funktionsfähigkeit der Meßeinrichtung und die Meßergebnisse von einer entfernten Stelle aus zu überprüfen. Weiterhin soll von einer entfernten Stelle aus in den Meßablauf und die Badpflegemaßnahmen eingegriffen werden können. Durch die angestrebte Fernkontrolle soll der personelle Aufwand für die Badkontrolle und die Badsteuerung der Reinigerbäder verringert werden.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur automatischen Bestimmung der Alkalität eines oder mehrerer tensidhaltiger Reinigungsbäder durch Säure-Base-Reaktion mit einer Säure, wobei man programmgesteuert unter Verwendung einer geeigneten Meßeinrichtung

- a) aus einem Reinigungsbad eine Probe mit einem vorgegebenen Volumen zieht,
- b) erwünschtenfalls die Probe von Feststoffen befreit
- c) auswählt, ob freie Alkalität und/oder Gesamtalkalität bestimmt werden soll,
- d) die Probe durch Zugabe einer Säure titriert oder eine Säure vorlegt und diese mit der Probe titriert,
- e) das Ergebnis der Titration ausgibt und/oder auf einem Datenträger speichert und/oder als Basis für weitere Auswertungen heranzieht.

Das im Teilschritt a) gezogene Probenvolumen kann dem Steuerteil der für das Verfahren einzusetzenden Meßeinrichtung fest einprogrammiert sein. Vorzugsweise ist die Größe des Probenvolumens von einem entfernten Ort aus änderbar. Weiterhin kann das Steuerprogramm so ausgelegt sein, daß es das zu verwendende

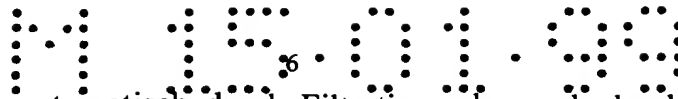


Probenvolumen von dem Ergebnis einer vorausgehenden Messung abhängig macht. Beispielsweise kann das Probenvolumen um so größer gewählt werden, je geringer die Alkalität des Reinigerbades ist. Die Genauigkeit der Alkalitätsbestimmung kann hierdurch optimiert werden.

Wenn im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens von einem „entfernten Ort“ die Rede ist, so ist damit ein Ort gemeint, der sich nicht im unmittelbaren oder zumindest im optischen Kontakt mit dem Reinigerbad befindet. Der entfernte Ort kann beispielsweise ein zentrales Prozeßleitsystem darstellen, das im Rahmen eines Gesamtverfahrens zur Oberflächenbehandlung der Metallteile als Teilaufgabe das Reinigerbad kontrolliert und steuert. Der „entfernte Ort“ kann auch eine zentrale Leitwarte darstellen, von der aus der Gesamtprozeß kontrolliert und gesteuert wird und die sich beispielsweise in einem anderen Raum als das Reinigerbad befindet. Als „entfernter Ort“ kommt jedoch auch eine Stelle außerhalb des Werkes in Betracht, in dem sich das Reinigerbad befindet. Hierdurch wird es möglich, daß Spezialisten das Reinigerbad überprüfen und steuern, die sich außerhalb des Werkes aufhalten, in dem sich das Reinigerbad befindet. Hierdurch ist es wesentlich seltener erforderlich, daß sich Spezialpersonal am Ort des Reinigerbades aufhält.

Geeignete Datenleitungen, mit denen sich die Ergebnisse der Alkalitätsbestimmungen sowie Steuerbefehle übertragen lassen, stehen im Stand der Technik zur Verfügung.

Zwischen dem Ziehen der Probe und der eigentlichen Messung kann es wünschenswert sein, die Probe im fakultativen Teilschritt b) von Feststoffen zu befreien. Bei einem nur wenig mit Feststoffen belasteten Reinigerbad ist dieses nicht erforderlich. Bei einem zu hohen Feststoffgehalt des Reinigerbades können jedoch Ventile der Meßeinrichtung verstopfen und Sensoren wie beispielsweise Elektroden verschmutzen. Daher ist es empfehlenswert, Feststoffe aus der Probe zu



entfernen. Dies kann automatisch durch Filtration oder auch durch Verwendung eines Zyklons oder einer Zentrifuge erfolgen.

Im Teilschritt c) wird ausgewählt, ob die freie Alkalität und/oder die Gesamtalkalität bestimmt werden soll. Dies kann in den Programmablauf fest eingegeben werden. Beispielsweise können in einem Bestimmungszyklus sowohl die freie Alkalität als auch die Gesamtalkalität bestimmt werden. Das Programm kann jedoch auch entscheiden, einen dieser beiden Werte häufiger zu bestimmen als den anderen. Dies kann beispielsweise dann der Fall sein, wenn vorausgegangene Bestimmungen ergeben haben, daß sich einer der beiden Werte rascher ändert als der andere. Selbstverständlich kann die Wahl, ob freie Alkalität oder Gesamtalkalität bestimmt werden soll, auch durch eine externe Anforderung getroffen werden. Unter „externe Anforderung“ wird hier und im folgenden verstanden, daß in den automatisierten Bestimmungsablauf entweder durch ein übergeordnetes Prozeßleitsystem oder manuell über Datenleitung eingegriffen werden kann.

Die Begriffe „freie Alkalität“ und „Gesamtalkalität“ sind nicht eindeutig definiert und werden von den verschiedenen Anwendern unterschiedlich gehandhabt. Beispielsweise kann man bestimmte pH-Werte definieren, bis zu denen titriert werden muß, um entweder die freie Alkalität oder die Gesamtalkalität zu bestimmen, beispielsweise pH = 8 für freie Alkalität, pH = 4,5 für Gesamtalkalität. Diese vorgewählten pH-Werte müssen in das Steuersystem für das automatische Bestimmungsverfahren eingegeben werden. Alternativ zu bestimmten pH-Werten kann man zur Festlegung der freien Alkalität und der Gesamtalkalität auch die Umschlagspunkte bestimmter Indikatoren wählen. Alternativ kann man Wendepunkte in der pH-Wertkurve auswählen und als Äquivalenzpunkte für die freie Alkalität oder die Gesamtalkalität definieren.

Zur eigentlichen Bestimmung der Alkalität im Teilschritt d) verwendet man die Säure-Base-Reaktion mit einer Säure. Vorzugsweise wählt man hierzu eine starke

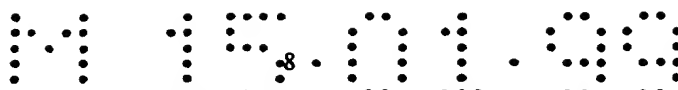


Säure. Dabei kann man entweder die Probe durch Zugabe einer Säure bis zu den vorgegebenen Kriterien für freie Alkalität oder Gesamtalkalität titrieren. Alternativ kann man die Säure vorlegen und diese mit der Probe titrieren.

Das Ergebnis der Titration wird anschließend ausgegeben und/oder auf einem Datenträger gespeichert (Teilschritt e)). Dabei kann sich der Datenträger am Ort der Bestimmung oder auch in einer entfernten Recheneinheit befinden. Unter „Ausgabe des Ergebnisses der Titration“ wird verstanden, daß dieses entweder an ein übergeordnetes Prozeßleitsystem weitergegeben oder für einen Menschen erkennbar auf einem Bildschirm angezeigt oder ausgedruckt wird. Dabei kann der Ort der Anzeige bzw. Ausgabe des Ergebnisses der weiter oben definierte „entfernte Ort“ sein. Es ist vorzuziehen, daß die Ergebnisse der einzelnen Bestimmungen zumindest für einen vorgegebenen Zeitintervall auf einem Datenträger gespeichert werden, so daß sie anschließend, beispielsweise im Sinne einer Qualitätssicherung, ausgewertet werden können. Die Ergebnisse der Alkalitätsbestimmungen müssen jedoch nicht unmittelbar als solche ausgegeben oder auf Datenträger gespeichert werden. Vielmehr können sie auch direkt als Basis für weitere Berechnungen herangezogen werden, wobei die Ergebnisse dieser weiteren Berechnungen angezeigt oder gespeichert werden. Beispielsweise kann anstelle des jeweils aktuellen Alkalitätswertes der Trend der Alkalitätswerte und/oder deren relative Änderung angezeigt werden. Oder die aktuellen Alkalitätswerte werden in „% des Sollgehalts“ umgewandelt.

Im einfachsten Falle arbeitet das erfindungsgemäße Verfahren so, daß die Teilschritte a) bis e) nach einem vorgegebenen Zeitintervall wiederholt werden. Das vorgegebene Zeitintervall richtet sich dabei nach den Anforderungen des Betreibers des Reinigungsbades und kann jedes beliebige Zeitintervall im Bereich von etwa 5 Minuten bis zu mehreren Tagen umfassen. Für eine Qualitätssicherung ist es vorzuziehen, daß die vorgegebenen Zeitintervalle beispielsweise im Bereich



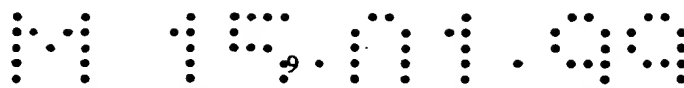


zwischen 5 Minuten und 2 Stunden liegen. Beispielsweise kann man alle 15 Minuten eine Messung durchführen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann jedoch auch so durchgeführt werden, daß man die Schritte a) bis e) nach um so kürzeren Zeitintervallen wiederholt, je stärker sich die Ergebnisse zweier aufeinander folgender Bestimmungen unterscheiden. Das Steuersystem für das erfindungsgemäße Verfahren kann also selbst entscheiden, ob die Zeitintervalle zwischen den einzelnen Bestimmungen verkürzt oder verlängert werden sollen. Selbstverständlich muß dem Steuersystem die Anweisung vorgegeben werden, bei welchen Differenzen zwischen den Ergebnissen aufeinander folgender Bestimmungen welche Zeitintervalle gewählt werden sollen.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt werden, daß die Teilschritte a) bis e) zu jedem beliebigen Zeitpunkt aufgrund einer externen Anforderung ausgeführt werden. Hierdurch kann beispielsweise eine sofortige Kontrolle des Alkalitätsgehalts des Reinigerbads vorgenommen werden, wenn in nachfolgenden Prozeßschritten Qualitätsprobleme festgestellt werden. Die Messung der Alkalität kann also zeitgesteuert (nach festen Zeitintervallen) oder ereignisgesteuert (bei festgestellten Änderungen oder durch äußere Anforderungen) erfolgen.

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß sich die verwendete Meßeinrichtung selbst kontrolliert und erforderlichenfalls nachkalibriert. Hierzu kann vorgesehen werden, daß man nach einem vorgegebenen Zeitintervall oder nach einer vorgegebenen Anzahl von Bestimmungen oder aufgrund einer externen Anforderung durch Kontrollmessungen einer oder mehrerer Standardlösungen die Funktionsfähigkeit der verwendeten Meßeinrichtung überprüft. Zur Überprüfung wird eine Standardlösung mit bekannten Gehalten an freier und Gesamtalkalität titriert. Diese Überprüfung ist am realitätsnächsten, wenn man als Standardlösung eine Standardreinigerlösung einsetzt, deren

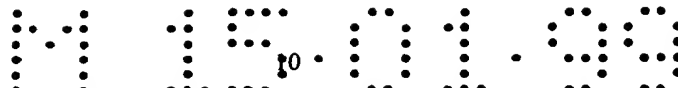


Zusammensetzung der zu überprüfenden Reinigerlösung möglichst nahekommt. Vorzugsweise werden die Standardlösungen unter Luftausschluß oder unter Schutzgas (z.B. Stickstoff) gehalten.

Ein Kernpunkt bei der Überprüfung der Funktionsfähigkeit der Meßeinrichtung stellt die Kontrolle des verwendeten Sensors dar. Beispielsweise kann dieser eine pH-sensitive Elektrode, insbesondere eine Glaselektrode darstellen. Mit Hilfe einer Pufferlösung als Standardlösung läßt sich überprüfen, ob die Elektrode die erwartete Spannung liefert, ob sie in der erwarteten Zeit anspricht und ob ihre Steilheit (= Spannungsänderung als Funktion der pH-Änderung) im Sollbereich liegt. Ist dies nicht der Fall, gibt die Meßeinrichtung lokal oder vorzugsweise an einem entfernten Ort eine Alarmmeldung aus. Dabei kann die Alarmmeldung durch einen vom Steuerprogramm der Meßeinrichtung oder dem übergeordneten Prozeßleitsystem ausgewählten Vorschlag zum Eingreifen enthalten. Beispielsweise kann vorgeschlagen werden, daß die Elektrode zu reinigen oder auszutauschen ist.

Im erfindungsgemäßen Verfahren kann auch vorgesehen werden, daß man durch Kontrollmessung einer oder mehrerer Standardlösungen die Funktionsfähigkeit der verwendeten Meßeinrichtung überprüft, wenn die Ergebnisse zweier aufeinander folgender Messungen um einen vorgegebenen Betrag differieren. Hierdurch kann unterschieden werden, ob festgestellte Abweichungen in der Alkalität des Reinigerbades real sind und Badpflegemaßnahmen erfordern oder ob sie durch einen Fehler im Meßsystem vorgetäuscht werden.

Je nach Ergebnis der Überprüfung der verwendeten Meßeinrichtung kann man die zwischen der aktuellen und der vorhergehenden Kontrollmessung erfolgten Bestimmungen der Alkalität mit einem Statuskennzeichen versehen, das die Zuverlässigkeit dieser Bestimmungen der Alkalität kennzeichnet. Haben beispielsweise aufeinander folgende Kontrollmessungen zur Überprüfung der verwendeten Meßeinrichtung ergeben, daß diese korrekt arbeitet, können die



Bestimmungen der Alkalität mit einem Statuskennzeichen „in Ordnung“ versehen werden. Differieren die Ergebnisse der Kontrollmessungen um einen vorgegebenen Mindestbetrag, können beispielsweise die zwischenzeitlich erfolgten Bestimmungen der Alkalität mit dem Statuskennzeichen „zweifelhaft“ versehen werden.

Weiterhin kann vorgesehen werden, daß man je nach Ergebnis der Überprüfung der verwendeten Meßeinrichtung mit der automatischen Bestimmung der Alkalität fortfährt und/oder eine oder mehrere der folgenden Aktionen durchführt: Analyse festgestellter Abweichungen, Korrektur der Meßeinrichtung, Beenden der Bestimmung der Alkalität, Senden einer Statusmeldung oder eines Alarmsignals an ein übergeordnetes Prozeßleitsystem oder eine Überwachungseinrichtung, also an einen entfernten Ort. Die Meßeinrichtung kann also, falls erwünscht, nach vorgegebenen Kriterien selbst entscheiden, ob sie soweit funktionsfähig ist, daß mit den Bestimmungen der Alkalität fortgefahren werden kann, oder ob Abweichungen festgestellt werden, die ein manuelles Eingreifen erforderlich machen.

Für die Verfolgung der Säure-Base-Reaktion der Reinigerlösung mit der zur Titration eingesetzten Säure sind verschiedene Sensoren geeignet. Nach dem derzeitigen Stand der Technik wird man vorzugsweise eine pH-sensitive Elektrode wie beispielsweise eine Glaselektrode einsetzen. Diese liefert ein pH-abhängiges Spannungssignal, das weiter ausgewertet werden kann. Die Verwendung einer derartigen Elektrode ist apparativ besonders einfach und daher bevorzugt.

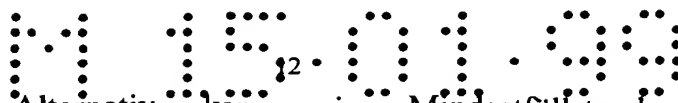
Zur Verfolgung der Säure-Base-Reaktion des Teilschritts d) kann jedoch auch ein Indikator eingesetzt werden, dessen pH-abhängige Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung gemessen wird. Beispielsweise kann dieser Indikator ein klassischer Farbindikator sein, dessen Farbumschlag fotometrisch vermessen wird. Alternativ hierzu kann ein optischer Sensor verwendet werden. Hierbei handelt es sich beispielsweise um eine Schicht eines anorganischen oder organischen Polymers mit einem fixierten Farbstoff, der bei einem bestimmten pH-



Wert seine Farbe ändert. Der Farbumschlag beruht wie bei einem klassischen Farbindikator darauf, daß Wasserstoffionen oder Hydroxidionen, die in die Schicht diffundieren können, mit den Farbstoffmolekülen reagieren. Die Änderung der optischen Eigenschaften der Schicht kann fotometrisch bestimmt werden. Alternativ hierzu kann man Filme wie beispielsweise organische Polymere einsetzen, deren Brechungsindex sich als Funktion des pH-Wertes ändert. Überzieht man beispielsweise einen Lichtleiter mit einem derartigen Polymer, so kann erreicht werden, daß auf der einen Seite eines Schwellwerts für den Brechungsindex im Lichtleiter Totalreflexion eintritt, so daß ein Lichtstrahl weitergeleitet wird. Auf der anderen Seite des Schwellwerts des Brechungsindex tritt jedoch keine Totalreflexion mehr ein, so daß der Lichtstrahl den Lichtleiter verläßt. Am Ende des Lichtleiters kann dann detektiert werden, ob das Licht durch den Lichtleiter fortgepflanzt wird oder nicht. Eine derartige Einrichtung ist als „Optrode“ bekannt.

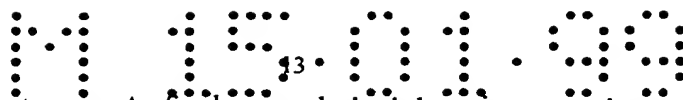
Weiterhin können als Sensoren anorganische oder organische Festkörper eingesetzt werden, deren elektrische Eigenschaften sich mit dem pH-Wert der umgebenden Lösung ändern. Beispielsweise kann ein Ionenleiter eingesetzt werden, dessen Leitfähigkeit von der Konzentration der  $H^+$ - oder  $OH^-$ -Ionen abhängt. Durch Messung der Gleich- oder Wechselstromleitfähigkeit des Sensors kann dann auf den pH-Wert des umgebenden Mediums geschlossen werden.

Vorzugsweise ist das im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Meßsystem so ausgelegt, daß es die Füllstände und/oder den Verbrauch der verwendeten Reagenzien (Säuren, Standard- und Testlösungen, evtl. Hilfslösungen) automatisch überwacht und bei Unterschreiten eines vorgegebenen Mindestfüllstandes eine Warnmeldung ausgibt. Hierdurch kann vermieden werden, daß die Meßeinrichtung dadurch funktionsunfähig wird, daß ihr die erforderlichen Chemikalien fehlen. Die Überwachung der Füllstände kann mit bekannten Methoden erfolgen. Beispielsweise können die Gefäße mit den Chemikalien auf einer Waage stehen, die das jeweilige Gewicht der Chemikalien registriert. Oder man setzt einen



Schwimmer ein. Alternativ kann ein Mindestfüllstand durch eine Leitfähigkeitselektrode überprüft werden, die in das Gefäß mit der Chemikalie eintaucht. Die von der Meßeinrichtung auszugebende Warnmeldung wird vorzugsweise an den entfernten Ort übertragen, so daß von dort aus die entsprechenden Maßnahmen eingeleitet werden können. Generell ist in dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise vorgesehen, daß man die Ergebnisse der Bestimmungen und/oder der Kontrollmessungen und/oder der Kalibrierungen und/oder die Statussignale kontinuierlich oder in vorgegebenen Zeitabständen und/oder auf Anforderung an einen entfernten Ort überträgt. Hierdurch ist Kontrollpersonal, das sich nicht am Ort des Reinigerbades befinden muß, laufend über dessen aktuellen Alkalitätsgehalt informiert. Je nach Ergebnis der Bestimmungen und der Kontrollmessungen können entweder automatisch über ein Prozeßleitsystem oder durch manuelles Eingreifen erforderliche Korrekturmaßnahmen getroffen werden.

Die einfachste Korrekturmaßnahme besteht darin, daß man bei Unterschreiten eines vorgegebenen Mindestwertes der Alkalität (freie und/oder Gesamtalkalität) oder auf externe Anforderung eine Einrichtung aktiviert, die eine oder mehrere Ergänzungskomponenten (Lösung oder Pulver) in das Reinigungsbad dosiert. Dies kann beispielsweise derart automatisiert erfolgen, daß je nach ermitteltem Alkalitätsgehalt eine bestimmte Menge Ergänzungslösung oder Ergänzungspulver dem Reinigungsbad zugeführt wird. Hierbei können die Größe der Zugabeportion selbst oder bei fest vorgegebenen Zugabeportionen die Zeitintervalle zwischen den einzelnen Zugaben variiert werden. Dies kann beispielsweise über Dosierpumpen oder auch gewichtsgesteuert erfolgen. Im erfindungsgemäßen Verfahren ist also zum einen vorgesehen, daß bei bestimmten Abweichungen vom Sollwert (insbesondere, wenn durch die Kontrollmessungen die Funktionsfähigkeit der Meßeinrichtung feststeht) eine bestimmte Menge Ergänzungskomponente in das Reinigungsbad nachdosiert wird. Zum anderen kann dieses Nachdosieren jedoch



auch aufgrund einer externen Anforderung, beispielsweise von einem entfernten Ort aus, unabhängig von dem aktuellen Gehalt an Alkalität vorgenommen werden.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ergänzt man das Reinigungsbad durchsatzabhängig mit einer vorgegebenen Menge Ergänzungskomponente pro durchgesetzter Einheit (Grunddosierung). Beispielsweise kann man bei einem Reinigungsbad für Automobilkarossen festlegen, welche Menge Ergänzungskomponente pro gereinigter Karosse zugegeben wird. Die erfindungsgemäße Kontrolle der Alkalität dient dann dazu, den Erfolg dieser vorgegebenen Zugabe zu kontrollieren und zu dokumentieren sowie durch zusätzliche ergebnisabhängige Feindosierung (zusätzliche Dosierung bei Unterschreiten der Sollwerte, Aussetzen mit der Grunddosierung bei Überschreiten der Sollwerte) eine konstantere Betriebsweise des Reinigungsbades zu erreichen. Qualitätsschwankungen werden hierdurch verringert.

Selbstverständlich setzt das erfindungsgemäße Verfahren voraus, daß man die entsprechende Einrichtung zur Verfügung stellt. Diese enthält eine Steuerung, vorzugsweise eine Rechnersteuerung, die zeit- und/oder ereignisabhängig den Meßverlauf steuert. Sie muß weiterhin die erforderlichen Reagenziengefäße, Rohrleitungen, Ventile, Dosier- und Meßeinrichtungen etc. zur Steuerung und Messung der Probenströme enthalten. Die Materialien sollen dem Verwendungszweck angepaßt sein, beispielsweise aus Edelstahl und/oder aus Kunststoff bestehen. Die Steuerelektronik der Meßeinrichtung sollte eine entsprechende input-output-Schnittstelle aufweisen, um mit einem entfernten Ort kommunizieren zu können.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, zum einen die Alkalität von Reinigungsbädern vor Ort zu überprüfen und ohne manuellen Eingriff vorgegebene Korrekturmaßnahmen einzuleiten. Hierdurch wird die Prozeßsicherheit erhöht und ein konstant zuverlässiges Reinigungsergebnis erzielt. Abweichungen von den

H 15.01.00

Sollwerten können frühzeitig erkannt und automatisch oder manuell korrigiert werden, bevor das Reinigungsergebnis verschlechtert wird. Zum anderen werden die Meßdaten vorzugsweise an einen entfernten Ort übertragen, so daß Bedienungs- oder Aufsichtspersonal auch dann laufend über den Zustand des Reinigungsbades informiert ist, wenn es sich nicht in dessen unmittelbarer Nähe befindet. Der Personalaufwand für Kontrolle und Steuerung des Reinigungsbades kann hierdurch beträchtlich reduziert werden. Durch die Dokumentation der im erfindungsgemäßen Verfahren erhobenen Daten werden den Anforderungen einer modernen Qualitätssicherung Rechnung getragen. Der Chemikalienverbrauch kann dokumentiert und optimiert werden.

1. Verfahren zur automatischen Bestimmung der Alkalität eines oder mehrerer tensidhaltiger Reinigungsbäder durch Säure-Base-Reaktion mit einer Säure, wobei man programmgesteuert unter Verwendung einer geeigneten Meßeinrichtung
  - a) aus einem Reinigungsbad eine Probe mit einem vorgegebenen Volumen zieht,
  - b) erwünschtenfalls die Probe von Feststoffen befreit
  - c) auswählt, ob freie Alkalität und/oder Gesamtalkalität bestimmt werden soll,
  - d) die Probe durch Zugabe einer Säure titriert oder eine Säure vorlegt und diese mit der Probe titriert,
  - e) das Ergebnis der Titration ausgibt und/oder auf einem Datenträger speichert und/oder als Basis für weitere Auswertungen heranzieht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Teilschritte a) bis e) nach einem vorgegebenen Zeitintervall wiederholt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Teilschritte a) bis e) nach um so kürzeren Zeitintervallen wiederholt, je stärker sich die Ergebnisse zweier aufeinanderfolgender Bestimmungen unterscheiden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Teilschritte a) bis e) aufgrund einer externen Anforderung ausführt.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man nach einem vorgegebenen Zeitintervall oder nach einer vorgegebenen Anzahl von Bestimmungen oder aufgrund einer externen Anforderung durch Kontrollmessung einer oder mehrerer Standardlösungen die



M 15.01.99<sup>16</sup>

Funktionsfähigkeit der verwendeten Meßeinrichtung überprüft.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man durch Kontrollmessung einer oder mehrerer Standardlösungen die Funktionsfähigkeit der verwendeten Meßeinrichtung überprüft, wenn die Ergebnisse zweier aufeinanderfolgender Bestimmungen um einen vorgegebenen Betrag differieren.
7. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß man je nach Ergebnis der Überprüfung der verwendeten Meßeinrichtung die zwischen der aktuellen und der vorhergehenden Kontrollmessung erfolgten Bestimmungen der Alkalität mit einem Statuskennzeichen versieht, das die Zuverlässigkeit dieser Bestimmungen der Alkalität kennzeichnet.
8. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß man je nach Ergebnis der Überprüfung der verwendeten Meßeinrichtung mit der automatischen Bestimmung der Alkalität fortfährt und/oder eine oder mehrere der folgenden Aktionen durchführt: Analyse festgestellter Abweichungen, Korrektur der Meßeinrichtung, Beenden der Bestimmungen der Alkalität, Senden einer Statusmeldung oder eines Alarmsignals an ein übergeordnetes Prozeßleitsystem oder an eine Überwachungseinrichtung.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Durchführung des Teilschritts d) eine pH-sensitive Elektrode einsetzt.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Durchführung des Teilschritts d) einen

M 15.01.99

Indikator einsetzt, dessen pH-abhängige Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung gemessen wird.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Durchführung des Teilschritts d) eine Substanz verwendet, deren Farbe und/oder Brechungsindex und/oder elektrische Leitfähigkeit sich mit dem pH-Wert der umgebenden Lösung ändert.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Füllstände der verwendeten Reagenzien automatisch überwacht und bei Unterschreiten eines vorgegebenen Mindestfüllstandes eine Warnmeldung ausgibt.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ergebnisse der Bestimmungen und/oder der Kontrollmessungen und/oder der Kalibrierungen und/oder die Statussignale kontinuierlich oder in vorgegebenen Zeitabständen und/oder auf Anforderung an einen von dem Ort der Bestimmung unterschiedlichen Ort überträgt.
14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Unterschreiten eines vorgegebenen Mindestwertes der Alkalität oder auf Anforderung eine Einrichtung aktiviert, die eine oder mehrere Ergänzungskomponenten in des Reinigungsbad dosiert.

# M 15.01.99

Zusammenfassung

Verfahren zur automatischen Bestimmung der Alkalität von Reinigungsbäder durch Säure-Base-Reaktion, wobei die Bestimmung automatisiert und programmgesteuert erfolgt und die Ergebnisse der Bestimmung an einen entfernten Ort übertragen werden können. Von dort kann auch in den Gang der Bestimmungen eingegriffen werden. Badpflegemaßnahmen können nach vorgegebenen Kriterien automatisch oder durch Anforderung von einem entfernten Ort aus eingeleitet werden. Das Verfahren reduziert den Personalaufwand für Badkontrolle und Badpflege und erhöht die Verfahrenssicherheit.

